

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/386	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06516 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04578</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 32 749.4 30. Juli 1997 (30.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkestrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkath (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </p>	
<p>(54) Title: DETERGENT CONTAINING GLUCANASE</p> <p>(54) Bezeichnung: GLUCANASEHALTIGES WASCHMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The aim of the invention is to develop a detergent with an improved capacity for cleaning polysaccharide stains which do not exist solely of starch. To this end, the invention uses a detergent suitable for washing textiles, containing a β-glucanase in addition to usual constituents which are compatible with this enzyme.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Waschmittel sollte entwickelt werden, das verbesserte Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen aufweist, die nicht ausschließlich aus Stärke bestehen. Dies gelang im wesentlichen durch ein für die Anwendung in der Textilwäsche geeignetes Waschmittel, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β-Glucanase enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL Albanien	ES Spanien	LS Lesotho	SI Slowenien
AM Armenien	FI Finnland	LT Litauen	SK Slowakei
AT Österreich	FR Frankreich	LU Luxemburg	SN Senegal
AU Australien	GA Gabun	LV Lettland	SZ Swasiland
AZ Aserbaidschan	GB Vereinigtes Königreich	MC Monaco	TD Tschad
BA Bosnien-Herzegowina	GE Georgien	MD Republik Moldau	TG Togo
BB Barbados	GH Ghana	MG Madagaskar	TJ Tadschikistan
BE Belgien	GN Guinea	MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM Turkmenistan
BF Burkina Faso	GR Griechenland	ML Mali	TR Türkei
BG Bulgarien	HU Ungarn	MN Mongolei	TT Trinidad und Tobago
BJ Benin	IE Irland	MR Mauretanien	UA Ukraine
BR Brasilien	IL Israel	MW Malawi	UG Uganda
BY Belarus	IS Island	MX Mexiko	US Vereinigte Staaten von Amerika
CA Kanada	IT Italien	NE Niger	UZ Usbekistan
CF Zentralafrikanische Republik	JP Japan	NL Niederlande	VN Vietnam
CG Kongo	KE Kenia	NO Norwegen	YU Jugoslawien
CH Schweiz	KG Kirgistan	NZ Neuseeland	ZW Zimbabwe
CI Côte d'Ivoire	KP Demokratische Volksrepublik Korea	PL Polen	
CM Kamerun	KR Republik Korea	PT Portugal	
CN China	KZ Kasachstan	RO Rumänien	
CU Kuba	LC St. Lucia	RU Russische Föderation	
CZ Tschechische Republik	LI Liechtenstein	SD Sudan	
DE Deutschland	LK Sri Lanka	SE Schweden	
DK Dänemark	LR Liberia	SG Singapur	
EE Estland			

Glucanasehaltiges Waschmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel, die zur Erhöhung ihrer Reinigungsleistung β -Glucanase enthalten.

Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen und Cellulasen, aber auch Amylasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Proteasen, Lipasen beziehungsweise Amylasen werden primär zur Entfernung von Protein-, Fettbeziehungsweise Stärkeanschmutzungen eingesetzt. Demgegenüber nehmen Cellulasen eine Sonderstellung ein, da sie nicht zur Entfernung spezieller Anschmutzungen eingesetzt werden, sondern wegen ihrer Fähigkeit, Cellulose abzubauen, seit längerem als Avivagewirkstoffe für Baumwollgewebe bekannt sind. Ein Nebeneffekt des Abbaus von Cellulosefibrillen durch Cellulasen ist die Vertiefung des optischen Farbeindrucks, die sogenannte Farbauffrischung, die sich bei der Behandlung gefärbter Baumwolltextilien mit Cellulasen dann ergibt, wenn die aus Faserschädigungen herrührenden, aus dem Faserinneren stammenden ungefärbten Fibrillen entfernt werden.

Im Zusammenhang mit Polysaccharid-Anschmutzungen besteht das Problem, daß natürlich vorkommende Polysaccharide, wie sie beispielsweise in Nahrungsmitteln enthalten sind, normalerweise nicht ausschließlich aus Stärke bestehen, sondern auch andere beziehungsweise anders verknüpfte Saccharide enthalten. Während für den Einsatz in Waschmitteln vorgesehene α -Amylasen in aller Regel gut geeignet sind, den Stärkeanteil von Polysaccharid-Anschmutzungen in wasserlösliche Oligosaccharide zu hydrolysieren, kann ihr Vermögen zur Schmutzentfernung als verbesserungswürdig empfunden werden, wenn es sich um Anschmutzungen aus anderen Polysacchariden handelt oder diese größere Teile der Polysaccharid-Anschmutzungen ausmachen.

Die Anmelderin hatte sich zum Ziel gesetzt, hier Abhilfe zu schaffen und ein Waschmittel zu entwickeln, das verbesserte Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen aufweist.

Gegenstand der Erfindung, mit der das vorstehende Problem gelöst werden soll, ist ein für die Anwendung in der Textilwäsche geeignetes Waschmittel, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase enthält.

Als β -Glucanasen sollen hier Enzyme aus der Klasse der Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73; Lichenasen) bezeichnet werden. Ebenfalls als β -Glucanasen im Sinne der Erfindung gelten Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39; Laminarinasen). β -Glucanasen spalten Mischglucane, die alternierend in 1,3- und 1,4- β -glucosidischer Bindung verknüpft sind, in Oligosaccharide. Solche polymeren Mischglucane sind in unterschiedlichen Anteilen in praktisch allen Getreideprodukten enthalten. Enzyme, welche diese zu spalten vermögen, wurden bisher vor allem in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Futtermittelindustrie, der Textilindustrie und der Stärkeverarbeitung eingesetzt (R. Borriss, „ β -Glucan-spaltende Enzyme“, in H. Ruttloff, „Industrielle Enzyme“, Kapitel 11.5, Behr's Verlag, Hamburg, 1994).

Erfindungsgemäß einsetzbare β -Glucanasen sind aus Mikroorganismen, beispielsweise *Achromobacter lunatus*, *Athrobacter luteus*, *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Disporotrichum dimorphosporum*, *Humicola insolens*, *Penicillium emersonii*, *Penicillium funiculosum* oder *Trichoderma reesei*, erhältlich. Ein handelsübliches Produkt wird zum Beispiel unter der Bezeichnung Cereflo® (Hersteller: Novo Nordisk A/S) angeboten. Zu den bevorzugten β -Glucanasen gehört ein aus *Bacillus alkaphilus* (DSM 9956) erhältliches Enzym, das Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 197 32 751 ist.

β -Glucanase wird in erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingearbeitet, daß sie glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,05 U/g bis 1 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,25 U/g aufweisen. Die Bestimmung der glucanolytischen Aktivität beruht auf Modifizierungen des von M. Lever in Anal. Biochem. 47 (1972), 273-279 und Anal. Biochem. 81 (1977), 21-27 beschriebenen Verfahrens. Dazu wird eine 0,5 gewichtsprozentige Lösung von β -Glucan (Sigma no. G6513) in 50 mM Glycinpuffer (pH 9,0) eingesetzt. 250 μ l dieser Lösung werden zu 250 μ l einer Lösung, die das auf

glucanolytische Aktivität zu testende Mittel enthält, gegeben und 30 Minuten bei 40 °C inkubiert. Anschließend werden 1,5 ml einer 1 gewichtsprozentigen Lösung von p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in 0,5 M NaOH, die 1 mM Bismutnitrat und 1 mM Kaliumnatriumtartrat enthält, zugegeben und die Lösung wird 10 Minuten auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen (2 Minuten 0 °C) wird bei Raumtemperatur die Absorption bei 410 nm (zum Beispiel unter Verwendung eines Photometers Uvikon® 930) unter Verwendung einer Glukose-Eichkurve gegenüber einem Blindwert bestimmt. Als Blindwert wird eine Lösung herangezogen, die wie die Meßlösung vorbereitet wurde mit dem Unterschied, daß man die Glucan-Lösung erst nach der Zugabe der PAHBAH-Lösung zugibt. 1 U entspricht der Enzymmenge, die unter diesen Bedingungen 1 µmol Glucose pro Minute erzeugt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von β -Glucanase zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf Textilien und ein Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von Textilien durch den Einsatz von β -Glucanase. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die β -Glucanase, allein oder als Komponente eines Wäschevorbehandlungsmittels, im Sinne eines Vorbehandlungsschrittes vor der Textilwäsche auf mit Polysaccharid-Anschmutzungen verunreinigte Textilien aufgetragen werden. Vorzugsweise kommt die β -Glucanase dabei jedoch als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Waschlaugen enthalten kann, zum Einsatz. Dabei sind glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l in der wäßrigen Reinigungslösung bevorzugt. Im Rahmen maschineller Waschverfahren, zum Beispiel der üblichen Haushaltswäsche unter Einsatz von Waschmaschinen, müssen die genannten glucanolytischen Aktivitäten nicht über den gesamten Waschzyklus aufrechterhalten bleiben, um das gewünschte Waschergebnis zu erzielen, solange gewährleistet ist, daß zumindest kurzfristig, beispielsweise über ca. 5 bis 20 Minuten eine glucanolytische Aktivität im genannten Bereich auftritt.

β -Glucanase kann insbesondere zum Einsatz in teilchenförmige Mittel, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 für andere Enzyme beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten, die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegen, wurde überraschenderweise gefunden, daß gewünschtenfalls auf den Einsatz von Amylase vollständig verzichtet werden kann, ohne daß man Einbußen an der Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen, die zumindest anteilig aus Stärke bestehen, erleidet.

Da sich die Waschleistung von proteolytischen und β -glucanolytischen Enzymen in unerwarteter Weise verstärkt, wenn man derartige Enzyme in Kombination einsetzt, enthält ein erfindungsgemäßes Waschmittel vorzugsweise zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Protease. Ein erfindungsgemäßes Mittel weist insbesondere eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 7500 PE/g, insbesondere 500 PE/g bis 5000 PE/g auf. Die Proteaseaktivität wird gemäß dem nachfolgend beschriebenen standardisierten Verfahren, wie in Tenside 7 (1970), 125 beschrieben, bestimmt: Eine Lösung, die 12 g/l Casein und 30 mM Natriumtripolyphosphat in Wasser des Härtegrades 15 °dH (enthaltend 0,058 Gew.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,028 Gew.-% $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,042 Gew.-% NaHCO_3) wird auf 70 °C erwärmt, der pH-Wert wird durch Zugabe von 0,1 N NaOH auf 8,5 bei 50 °C eingestellt. Zu 600 ml der Substratlösung werden 200 ml einer Lösung des auf proteolytische Aktivität zu testenden Mittels in 2 gewichtsprozentiger Natriumtripolyphosphat-Pufferlösung (pH 8,5) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C für 15 Minuten inkubiert. Die Reaktion wird danach durch Zugabe von 500 ml TCA-Lösung (0,44 M Trichloressigsäure und 0,22 M Natriumacetat in 3 volumenprozentiger Essigsäure) und Abkühlen (Eisbad bei 0 °C, 15 Minuten) gestoppt. Das TCA-unlösliche Protein wird durch Zentrifugation entfernt, 900 ml des Überstandes werden mit 300 ml 2 N NaOH verdünnt. Die Absorption dieser Lösung bei 290 nm wird mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers bestimmt, wobei der Absorptions-

nullwert durch das Messen einer zentrifugierten Lösung, die durch Mischen von 600 ml der obengenannten TCA-Lösung mit 600 ml der obengenannten Substratlösung und anschließender Zugabe der Enzymlösung hergestellt wird, zu bestimmen ist. Die proteolytische Aktivität einer Lösung, die unter den angegebenen Meßbedingungen eine Absorption von 0,500 OD bewirkt, wird zu 10 PE (Protease-Einheiten) pro ml definiert. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten β -Glucanase im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten

können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyl-ethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentschriften DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in

pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugs-

weise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Waschmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder

Isononaoxyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und

Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der erfindungswesentlichen β -Glucanase und der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie Subtilisin BPN', Properase®, BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym®, Everlase® und/oder Purafect® G oder OxP, Amylasen wie BAN®, Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie KAC®, Celluzyme®, Carezyme® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 oder WO 97/13862 bekannten Enzyme. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*,

Bacillus licheniformis, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Waschmittel frei von Amylase sein oder enthält zumindest möglichst geringe Mengen an Amylase, da es durch den Einsatz der β -Glucanase in der Regel möglich ist, im wesentlichen ohne Leistungsverlust auch amylytisch entfernbare Anschmutzungen von Textilien zu entfernen.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Dirole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsge-

maßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere solchen für die Wäsche von Textilien, in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaum-inhibitoren zuzusetzen. Als Schaum-inhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schaum-inhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaum-inhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die β -Glucanase sowie gegebenenfalls weitere Enzyme und eventuelle sonstige thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Waschmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Zur Bestimmung des Waschvermögens wurden mit standardisierten Testansmutzungen verunreinigte Baumwollgewebe bei 30°C (Waschmitteldosierung 80 g; Wasserhärte 16 °d; Beladung 3,5 kg, Kurzprogramm) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele W 914 Novotronic®) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Waschergebnisse (in dE Anfangswert minus dE nach dem Waschen, Meßgerät Minolta® CR 310) für ein enzymfreies Waschmittel V1, für ein Waschmittel V2, das ansonsten gleich zusammengesetzt war, aber zusätzlich 0,5 Gew.-% Amylasegranulat (Termamyl® 60T) enthielt, für ein Waschmittel V3, das wie V2 zusammengesetzt war, aber zusätzlich 0,5 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) enthielt, für ein erfindungsgemäßes Waschmittel M1, das ansonsten wie V1 zusammengesetzt war, in das aber zusätzlich 0,125 U/g Cereflo® eingearbeitet worden waren, für ein ansonsten wie M1 zusammengesetztes Waschmittel M2, das statt Cereflo® die aktivitätsgleiche Menge an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt, für ein ansonsten wie V3 zusammengesetztes Waschmittel M3, das statt Termamyl® 0,125 U/g Cereflo® enthielt, und für ein ansonsten wie M3 zusammengesetztes Waschmittel M4, das statt Cereflo® die aktivitätsgleiche Menge an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt, als Ergebnis von Doppelbestimmungen angegeben.

Tabelle 1: Waschergebnisse (dE AW - dE gewaschen)

Mittel	Waschergebnis bei Anschmutzung		
	A	B	C
M1	45,1	32,0	42,5
M2	35,4	Nb	nb
M3	48,3	33,4	50,5
M4	41,6	29,7	49,2
V1	31,8	26,7	41,1
V2	35,2	28,9	41,9
V3	35,7	30,3	49,7

Anschmutzung A: Haferflocken/Kakao

B: Schokoladenpudding

C: Milch/Kakao

nb: nicht bestimmt

Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel den jeweils direkt vergleichbar zusammengesetzten nicht erfindungsgemäßen Mitteln in der Reinigungsleistung signifikant überlegen sind.

Patentansprüche

1. Waschmittel, enthaltend neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,05 U/g bis 1 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,25 U/g aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhaltliche β -Glucanase enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Protease enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine proteolytische Aktivität im Bereich von 100 PE/g bis 7500 PE/g, insbesondere von 500 PE/g bis 5000 PE/g aufweist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Amylase ist.
7. Verwendung von β -Glucanase zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf Textilien.
8. Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man β -Glucanase einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man β -Glucanase als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Waschlaugen enthalten kann, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Reinigungslösung eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/04578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 709 452 A (PROCTER & GAMBLE) 1 May 1996	1,4,5
A	see claims 1-4,8 ---	2,3,6-10
X	WO 96 16153 A (PROCTER & GAMBLE) 30 May 1996	1,4,5
A	see claims 1-10,12 see examples ---	2,3,6-10
X	WO 95 35362 A (GIST BROCADES BV) 28 December 1995 see page 4, line 5 - page 8, line 12 see page 11, line 19 - line 37 see page 22, line 35 - page 23, line 2 see claims 1,2,7,12,14,15,19 --- -/-	1,7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1998

Date of mailing of the international search report

04/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tk. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04578

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 999 A (PROCTER & GAMBLE) 29 January 1997	1,4,5
A	see page 3 see page 10, line 39 - line 43 ---	2,3,6-10
X	EP 0 747 470 A (PROCTER & GAMBLE) 11 December 1996	1,4,5
A	see page 7, line 40 - line 45 see claims; examples 1-8 ---	2,3,6-10
X	WO 97 19155 A (PROCTER & GAMBLE) 29 May 1997	1,4,5
A	see page 10, line 20 - line 26 see page 11, line 21 - page 12, line 4; claims 1,7,8 ---	2,3,6-10
X	WO 97 13862 A (GIST BROCADES BV) 17 April 1997	1
	see claims 5-11,13,14,17,19 ---	
X	WO 97 12021 A (PROCTER & GAMBLE) 3 April 1997	1,4,5
A	see page 9 - page 10; claims ---	2,3,6-10
X	EP 0 756 000 A (PROCTER & GAMBLE) 29 January 1997	1,4,5
	see page 10, line 14 - line 19 ---	
A	WO 92 06184 A (GENENCOR INT) 16 April 1992 see claims; example 9 ---	1
P,X	DE 196 19 221 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO KG) 20 November 1997 see claims see page 5, line 27 - line 40 ---	1
A	WO 96 23579 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH) 8 August 1996 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter national Application No
PCT/EP 98/04578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0709452 A	01-05-1996	BR 9509463 A CN 1170429 A JP 10508057 T WO 9613568 A US 5786316 A	14-10-1997 14-01-1998 04-08-1998 09-05-1996 28-07-1998
WO 9616153 A	30-05-1996	BR 9510332 A CN 1171810 A EP 0792342 A JP 10509474 T	02-06-1998 28-01-1998 03-09-1997 14-09-1998
WO 9535362 A	28-12-1995	AU 2886095 A CA 2193117 A EP 0766727 A FI 965042 A NO 965407 A	15-01-1996 28-12-1995 09-04-1997 16-12-1996 24-01-1997
EP 0755999 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0756000 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
EP 0747470 A	11-12-1996	CA 2224154 A CA 2224182 A CN 1192236 A WO 9641867 A	27-12-1996 27-12-1996 02-09-1998 27-12-1996
WO 9719155 A	29-05-1997	AU 7528196 A CZ 9801360 A EP 0876452 A	11-06-1997 14-10-1998 11-11-1998
WO 9713862 A	17-04-1997	AU 7294496 A EP 0797670 A JP 10510721 T	30-04-1997 01-10-1997 20-10-1998
WO 9712021 A	03-04-1997	CA 2233324 A EP 0859822 A	03-04-1997 26-08-1998
EP 0756000 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0755999 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/04578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9206184 A	16-04-1992	US 5290474 A	01-03-1994
		CA 2093423 A	01-12-1992
		EP 0586375 A	16-03-1994
		FI 931493 A	01-04-1993
		JP 7503026 T	30-03-1995
		US 5475101 A	12-12-1995
		US 5419778 A	30-05-1995
		US 5770104 A	23-06-1998
		US 5753484 A	19-05-1998
		US 5328841 A	12-07-1994
DE 19619221 A	20-11-1997	AU 3122397 A	05-12-1997
		WO 9743482 A	20-11-1997
WO 9623579 A	08-08-1996	DE 19503060 A	08-08-1996
		EP 0808212 A	26-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04578

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C1103/386

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C110

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 709 452 A (PROCTER & GAMBLE) 1. Mai 1996	1,4,5
A	siehe Ansprüche 1-4,8 ---	2,3,6-10
X	WO 96 16153 A (PROCTER & GAMBLE) 30. Mai 1996	1,4,5
A	siehe Ansprüche 1-10,12 siehe Beispiele ---	2,3,6-10
X	WO 95 35362 A (GIST BROCADES BV) 28. Dezember 1995	1,7,8
	siehe Seite 4, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 12 siehe Seite 11, Zeile 19 - Zeile 37 siehe Seite 22, Zeile 35 - Seite 23, Zeile 2 siehe Ansprüche 1,2,7,12,14,15,19 --- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröfentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 999 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Januar 1997	1,4,5
A	siehe Seite 3 siehe Seite 10, Zeile 39 - Zeile 43 ---	2,3,6-10
X	EP 0 747 470 A (PROCTER & GAMBLE) 11. Dezember 1996	1,4,5
A	siehe Seite 7, Zeile 40 - Zeile 45 siehe Ansprüche; Beispiele 1-8 ---	2,3,6-10
X	WO 97 19155 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Mai 1997	1,4,5
A	siehe Seite 10, Zeile 20 - Zeile 26 siehe Seite 11, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 4; Ansprüche 1,7,8 ---	2,3,6-10
X	WO 97 13862 A (GIST BROCADES BV) 17. April 1997	1
	siehe Ansprüche 5-11,13,14,17,19 ---	
X	WO 97 12021 A (PROCTER & GAMBLE) 3. April 1997	1,4,5
A	siehe Seite 9 - Seite 10; Ansprüche ---	2,3,6-10
X	EP 0 756 000 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Januar 1997	1,4,5
	siehe Seite 10, Zeile 14 - Zeile 19 ---	
A	WO 92 06184 A (GENENCOR INT) 16. April 1992	1
	siehe Ansprüche; Beispiel 9 ---	
P,X	DE 196 19 221 A (SOLVAY ENZYMES GMBH & CO KG) 20. November 1997	1
	siehe Ansprüche siehe Seite 5, Zeile 27 - Zeile 40 ---	
A	WO 96 23579 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH) 8. August 1996	1
	siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0709452 A	01-05-1996	BR 9509463 A CN 1170429 A JP 10508057 T WO 9613568 A US 5786316 A	14-10-1997 14-01-1998 04-08-1998 09-05-1996 28-07-1998
WO 9616153 A	30-05-1996	BR 9510332 A CN 1171810 A EP 0792342 A JP 10509474 T	02-06-1998 28-01-1998 03-09-1997 14-09-1998
WO 9535362 A	28-12-1995	AU 2886095 A CA 2193117 A EP 0766727 A FI 965042 A NO 965407 A	15-01-1996 28-12-1995 09-04-1997 16-12-1996 24-01-1997
EP 0755999 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0756000 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997
EP 0747470 A	11-12-1996	CA 2224154 A CA 2224182 A CN 1192236 A WO 9641867 A	27-12-1996 27-12-1996 02-09-1998 27-12-1996
WO 9719155 A	29-05-1997	AU 7528196 A CZ 9801360 A EP 0876452 A	11-06-1997 14-10-1998 11-11-1998
WO 9713862 A	17-04-1997	AU 7294496 A EP 0797670 A JP 10510721 T	30-04-1997 01-10-1997 20-10-1998
WO 9712021 A	03-04-1997	CA 2233324 A EP 0859822 A	03-04-1997 26-08-1998
EP 0756000 A	29-01-1997	CA 2227616 A CA 2227750 A CA 2227752 A CA 2227782 A CZ 9800196 A EP 0755999 A EP 0756001 A EP 0842254 A WO 9704066 A WO 9704067 A WO 9704053 A WO 9704054 A	06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 17-06-1998 29-01-1997 29-01-1997 20-05-1998 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997 06-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9206184 A	16-04-1992	US 5290474 A	01-03-1994
		CA 2093423 A	01-12-1992
		EP 0586375 A	16-03-1994
		FI 931493 A	01-04-1993
		JP 7503026 T	30-03-1995
		US 5475101 A	12-12-1995
		US 5419778 A	30-05-1995
		US 5770104 A	23-06-1998
		US 5753484 A	19-05-1998
		US 5328841 A	12-07-1994
DE 19619221 A	20-11-1997	AU 3122397 A	05-12-1997
		WO 9743482 A	20-11-1997
WO 9623579 A	08-08-1996	DE 19503060 A	08-08-1996
		EP 0808212 A	26-11-1997